

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 2 月 20 日 (20.02.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/014783 A1

(51) 国際特許分類: G02B 6/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/07913

(22) 国際出願日: 2002 年 8 月 2 日 (02.08.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-239242 2001 年 8 月 7 日 (07.08.2001) JP
特願2002-12764 2002 年 1 月 22 日 (22.01.2002) JP

(71) 出願人: 日本電気硝子株式会社 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒520-8639 滋賀県 大津市 晴嵐二丁目 7 番 1 号 Shiga (JP).

明彦 (SAKAMOTO, Akihiko); 〒528-0063 滋賀県 甲賀郡 水口町下山 6 9 3-4 7 5 Shiga (JP). 浅井 光雄 (ASAI, Mitsuo); 〒379-0111 群馬県 安中市 板鼻 3 3 0 7-1 2 Gunma (JP). 上原 仁 (UEHARA, Hitoshi); 〒379-0211 群馬県 碓氷郡 松井田町上増田 3 4 1 Gunma (JP).

(74) 代理人: 目次 誠, 外 (METSUGI, Makoto et al.); 〒540-0012 大阪府 大阪市 中央区谷町 1 丁目 6 番 5 号 西村ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, KR.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

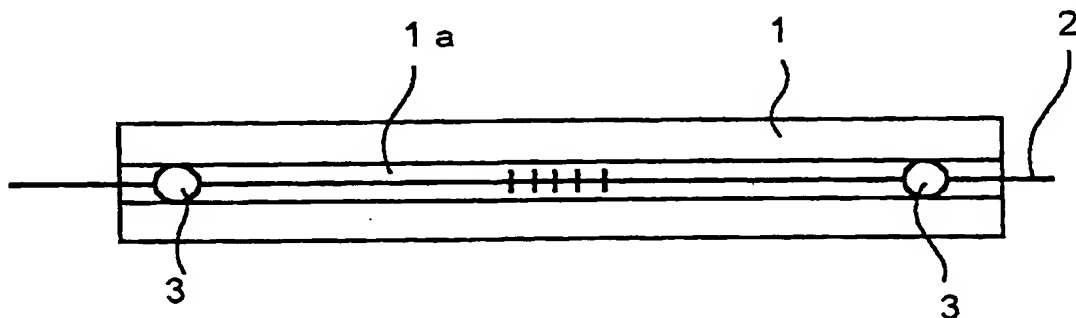
(72) 発明者: 吉原 聡 (YOSHIHARA, Satoru); 〒525-0037 滋賀県 草津市 西大路町 7-7-5 0 2 Shiga (JP). 俣野 高宏 (MATANO, Takahiro); 〒527-0131 滋賀県 愛知郡 湖東町勝堂 1 0 8 3-1 Shiga (JP). 坂本

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BASE MATERIAL FOR OPTICAL COMMUNICATION DEVICE AND OPTICAL COMMUNICATION DEVICE

(54) 発明の名称: 光通信デバイス用基材及び光通信デバイス

10



(57) Abstract: A base material for an optical communication device which comprises a ceramic or glass ceramic having a minus thermal expansion coefficient of $(-10 \text{ to } -120) \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ in a temperature range of -40 to 100°C , characterized in that it has been treated with a solution containing one or more organic silicon compounds selected from the group consisting of a siloxane compound and a silazane compound.

[続葉有]

WO 03/014783 A1



(57) 要約:

−40〜100℃の温度範囲において $-10 \sim -120 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の負の熱膨張係数を有するセラミックスあるいはガラスセラミックスからなる光通信デバイス用基材において、シロキサン化合物及びシラザン化合物からなる群より選ばれる有機珪素化合物の1種又は2種以上を含む溶液によって処理されてなることを特徴とする光通信デバイス用基材。

明 細 書

光通信デバイス用基材及び光通信デバイス

5 技術分野

本発明は、負の熱膨張係数を有する光通信デバイス用基材及びその基材上に正の熱膨張係数を有する光部品を固定してなる光通信デバイスに関するものである。

10 背景技術

光通信技術の進歩に伴い、光ファイバを用いたネットワークが急速に整備されつつある。ネットワークの中では、複数の波長の光を一括して伝送する波長多重技術が用いられるようになり、波長フィルタ、カプラ、導波路等が重要な光通信デバイスになりつつある。

- 15 この種の光通信デバイスの中には、温度によって特性が変化し、屋外での使用に支障をきたすものがあるため、このような光通信デバイスの特性を温度変化によらずに一定に保つ技術、いわゆる温度補償技術が必要とされている。

- 20 温度補償を必要とする光通信デバイスの代表的なものとして、ファイバブラッググレーティング（以下、FBGという）がある。FBGは、光ファイバのコア内に格子状に屈折率変化を持たせた部分、いわゆるグレーティング部分を形成した光通信デバイスであり、下記の式1に示した関係に従って、特定の波長の光を反射する特徴を有している。このため、波長の異なる光信号が1本の光ファイバを介して多重伝送される波
- 25 長分割多重伝送方式の光通信システムにおける重要な光通信デバイスとして注目を浴びている。

$$\lambda = 2 n \Lambda \quad \dots \text{(式 1)}$$

ここで、 λ は反射波長、 n はコアの実効屈折率、 Λ は格子状に屈折率に変化を設けた部分の格子間隔を表す。

しかしながら、このようなF B Gは、温度が変化すると反射中心波長
5 5 が変動するという問題がある。反射中心波長の温度依存性は、式 1 を温度 T で微分して得られる下記の式 2 で示される。

$$\begin{aligned} \partial \lambda / \partial T &= 2 \{ (\partial n / \partial T) \Lambda + n (\partial \Lambda / \partial T) \} \\ &= 2 \Lambda \{ (\partial n / \partial T) + n (\partial \Lambda / \partial T) / \Lambda \} \dots \text{(式 2)} \end{aligned}$$

この式 2 の右辺第 2 項の $(\partial \Lambda / \partial T) / \Lambda$ は光ファイバの熱膨張係
10 数に相当し、その値はおおよそ $0.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ である。一方、右辺第 1 項は光ファイバのコア部分における屈折率の温度依存性であり、その値はおおよそ $7.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ である。つまり、反射中心波長の温度依存性はコア部分の屈折率変化と熱膨張による格子間隔の変化の双方に依存するが、大部分は屈折率の温度変化に起因していることが分かる。

15 5 このような反射中心波長の変動を防止するための手段として、温度変化に応じた張力をF B Gに印加しグレーティング部分の格子間隔を変化させることによって、屈折率変化に起因する成分を相殺する方法が知られている。

この具体例として、予め板状に成形した原ガラス体を結晶化して得ら
20 5 れる負の熱膨張係数を有するガラスセラミック基板に、所定の張力を印加したF B Gを接着固定することによって、F B Gの張力をコントロールしたデバイスが特表 2 0 0 0 - 5 0 3 9 6 7 号公報に示されている。

上記デバイスは、温度が上昇すると基板が収縮し、光ファイバのグレー
25 5 ティング部分に印加されている張力が減少する。一方、温度が低下すると基板が伸長して光ファイバのグレーティング部分に印加されている張力が増加する。この様に、温度変化によってF B Gにかかる張力を変

化させることによってグレーティング部分の格子間隔を調節することができ、これによって反射中心波長の温度依存性を相殺することができる。また、このような基材を用いた光通信用デバイスは、F B Gの接着固定のために、ガラス、ポリマー、または金属が使用可能であるが、高効率でデバイスを生産するためには、ポリマー、特にエポキシ系接着剤が適していることが記載されている。

また、特表2000-503967号公報では、このガラスセラミック基材が負の熱膨張係数を有する理由を以下のように説明している。

このガラスセラミック基材は、微小亀裂（マイクロクラック）を有するとともに、c軸方向に負に大きな熱膨張係数を有し、a軸方向には正の熱膨張係数を有する結晶相（ β -ユークリプタイト固溶体）を含有する。また、結晶相のa軸方向において、結晶相は冷却時に収縮するが、微小亀裂のすき間が大きくなることによって、ガラスセラミック基材の冷却時の収縮は抑制される。一方、結晶相のc軸方向において、結晶相は微小亀裂によって左右されずに冷却時に膨張する。その結果、ガラスセラミック基材は、a軸方向の正の熱膨張係数の寄与が小さく、c軸方向の負の熱膨張係数の寄与が大きいため、負の熱膨張係数を有するようになる。

しかし、このガラスセラミック基材は、熱膨張のヒステリシスが大きく、それに伴いF B Gの反射中心波長のヒステリシスが大きいと、温度変化によってF B Gの反射中心波長の変動が大きいという問題を有していた。尚、熱膨張のヒステリシスとは、温度変化によって材料が膨張、収縮する際に、昇温過程の膨張挙動と降温過程のそれが一致しない現象を示す。

これに対し、特表2000-503967号公報には、ガラスセラミック基材の熱膨張のヒステリシスを低減する目的で、400～800℃

の温度で、熱サイクル処理を行い、内部構造を安定化させる方法が開示されているが、このような方法で低減された熱膨張のヒステリシスは、温湿度の環境変化に対して不安定であり、初期の値を維持することが困難である。また、このような熱処理は、製造プロセスを複雑にするため、

5 コストが高くなるという問題も有している。

また、WO 01/04672号公報には、 β -石英固溶体または β -ユークリプタイト固溶体を主結晶とする多結晶体（粉末の焼結体からなるセラミックス）からなり、X線回折測定において主ピークを与える結晶面の面間隔が3.52 Åより小さく、負の膨張係数を有する温度補償

10 用部材をFBGの基材として用いると、FBGの反射中心波長の温度依存性を抑制できるとともに、熱膨張のヒステリシスを低減できることが開示されている。尚、このセラミックスは、内部の結晶粒界に粒界空隙を有し、異方性の熱膨張挙動を示す β -石英固溶体あるいは β -ユークリプタイト固溶体を有しているため、上記したガラスセラミックスと類似のメカニズムで負の熱膨張係数を有するものである。

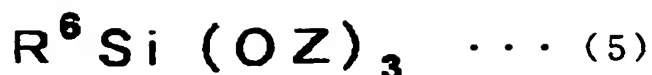
15

しかしながら、上記したガラスセラミックスやセラミックスを基材として用いたデバイスは、高温高湿雰囲気中に長期間曝されると基材内部に水分を吸収し負膨張特性を得るために必要な微小亀裂や粒界空隙を水と基材との反応生成物が埋め、その結果、熱膨張係数が正の方向にシフト

20 するため、デバイスとしての所定の性能が維持し難くなるという問題点を有していた。

これに対し、特開2000-327372号公報には、ガラスセラミック基材表面を、下記の化学式（5）で示されるシランを含む溶液で被覆処理することによって、水と基材とが接触しないようにし、上記問題

25 を解決できることが開示されている。



ここで、 R^6 は、Fを含んでも良い炭素数1～10の炭化水素基であり、Zは、メチル基、エチル基を含む1価炭化水素基である。

ところが、波長分割多重伝送方式の光通信システムにおいて、より多くの情報を伝達するためにはより多くの光を多重化する必要があり、それに伴い、FBGの反射中心波長の温度依存性をさらに小さくすることが要求されているが、特開2000-327372号公報に開示されたシラン溶液を用いても、ガラスセラミック基材に対しての撥水効果が依然として不十分で、長期間高温高湿に曝されると負膨張性を示すガラスセラミック基材の熱膨張係数がわずかながら変化してしまい、FBGの反射中心波長の温度依存性が不十分であるという問題点を有している。

また、光通信用デバイス基材上に、生産効率の高いポリマー系接着剤、特にエポキシ系樹脂、シリコン系樹脂、アクリル系樹脂等からなる接着剤を用いて、正の熱膨張係数を有する光部品、例えばFBGを固定する場合、基材の処理剤として化学式(5)のシランを含む溶液を用いると、接着剤の接着力が低くなり、あるいは接着しないため、光部品を基板に安定して固定することができない。

発明の開示

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、短時間で撥水処理が可能で、高温高湿雰囲気にも長期間曝されても負膨張性を示すセラミックスあるいはガラスセラミックスからなる基材の熱膨張係数がほとんど変化せず、熱膨張のヒステリシスが低減された光通信デバイス用基材及びポリマー系接着剤を使用しても光部品が基材と強固に固定できる光通信

デバイスを提供することを目的とする。

本発明者等は、シラン溶液は、基材内部まで浸透しやすいものの、重合速度が遅く、十分に重合させようとしても揮発するため、水の浸入を抑制するのに必要な十分な膜厚が得られず、基材内部に水がわずかなが
5 ら浸入することになり、熱膨張係数の変化を抑制する効果が低く、また、シラン溶液を用いて、十分な撥水性を得るためには、シラン処理の回数を増やす必要があり、非効率的であるという問題点を明確にし、シラン溶液の代わりにシロキサン化合物及びシラザン化合物からなる群より選
10 ばれる有機珪素化合物の1種又は2種以上を含む溶液を用いることによって、上記目的が達成できることを見出し、本発明として提案するものである。

即ち、本発明の光通信デバイス用基材は、 $-40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において $-10 \sim -120 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の負の熱膨張係数を有するセラミックスあるいはガラスセラミックスからなる光通信デバイス用基材
15 において、シロキサン化合物及びシラザン化合物からなる群より選ばれる有機珪素化合物の1種又は2種以上を含む溶液によって処理されてなることを特徴とする。

また、本発明の光通信デバイスは、 $-40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において $-10 \sim -120 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の負の熱膨張係数を有するセラミックスあるいはガラスセラミックスからなる基材上に正の熱膨張係数を有
20 する光部品を固定してなる光通信デバイスにおいて、基材が、シロキサン化合物及びシラザン化合物からなる群より選ばれる有機珪素化合物の1種又は2種以上を含む溶液によって処理されてなることを特徴とする。

25 図面の簡単な説明

図1は、本発明における実施例の光通信用デバイスを示す平面図であ

る。

図 2 は、熱膨張のヒステリシスを示すグラフである。

図 3 は、長期耐久性試験の結果を示すグラフである。

5 発明を実施するための最良の形態

- 本発明の光通信デバイス用基材は、シロキサン化合物及びシラザン化合物からなる群より選ばれる有機珪素化合物の 1 種又は 2 種以上を含む溶液によって処理されてなるため、高温高湿雰囲気にも長期間曝されても負膨張性を示すセラミックスあるいはガラスセラミックスからなる基材
- 10 の熱膨張係数が変化しない。すなわち、シロキサン化合物及びシラザン化合物からなる群より選ばれる有機珪素化合物の 1 種又は 2 種以上を含む溶液を用いて基材の撥水处理を施すと、シロキサン化合物は、基材表面で樹脂化しやすく、又、シラザン化合物は基材との反応性が高いため、短時間で撥水处理が可能で、基材表面十分な被覆層を得ることができ、
- 15 基材全体の撥水性が高くなり、基材を高温高湿雰囲気にも長期間曝しても基材内部に水が浸入せず、負膨張特性を得るために必要な空隙を、水と基材との反応生成物が埋めることがないため、熱膨張係数が安定し、デバイスとしての所定の性能が維持できる。

- また、本発明の光通信デバイス用基材は、熱膨張のヒステリシスが小
- 20 さくなるという効果も有する。すなわち、シロキサン化合物及びシラザン化合物からなる群より選ばれる有機珪素化合物の 1 種又は 2 種以上を含む溶液を用いて基材に撥水处理を施すと、基材表面の表面エネルギーが小さくなり、降温時において、微小亀裂あるいは粒界空隙が広げられるのを妨げる力が小さいため、熱膨張のヒステリシスが生じにくく、温
- 25 度の変動による F B G の反射中心波長の変動を抑制できる。

本発明の光通信デバイス用基材は、 $-40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲にお

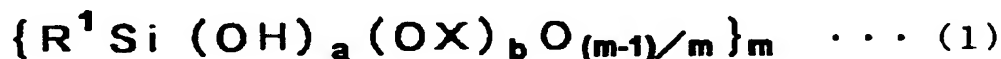
いて、昇温時と降温時での寸法差が最大となる温度で、最大寸法変化率が22 ppm以下であると、温度変化による光通信デバイス、すなわちFBGの反射中心波長の変動が生じにくくなるため好ましい。

- 尚、最大寸法変化率は熱膨張のヒステリシスを表し、図2及び次式に示すように、40℃における降温時の基材の寸法(L_1)と昇温時の基材の寸法(L_2)との差を室温における基材の寸法(L_R)で割って求めた。

$$\text{最大寸法変化率 (ppm)} = (|L_1 - L_2| / L_R) \times 10^6$$

- 本発明の光通信デバイス用基材を処理する溶液としては、以下に示すシロキサン化合物及びシラザン化合物からなる群より選ばれる有機珪素化合物の1種又は2種以上を含む溶液が好適である。

シロキサン化合物は下記一般化学式(1)で表わされる有機珪素化合物が好適である。

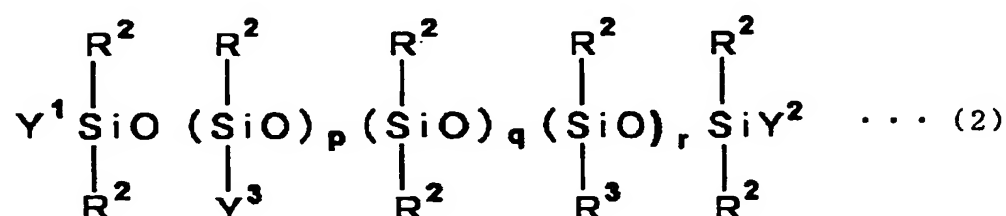


- ここで、 R^1 は同一、或いは、異なっても良い炭素数3～20、好ましくは4～10の1価炭化水素基で、具体的には、直鎖状、又は、分岐状の、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、フェニル基等である。Xは、同一、或いは、異なっても良い炭素数1～10、好ましくは1～5の1価炭化水素基で、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基である。また、 a は、0～2の数、 b は、0～2の数であり、 $a + b = (m + 2) / m$ を満足する。 m は、構造単位の繰り返し数を意味し、 $m \geq 2$ であるので、化学式(1)のシロキサン化合物は、2量体以上のオリゴマーであることを示している。ただし、シロキサン化合物は、全て同じ構造単位の繰

り返し数を有するものではなく、複数の構造単位の繰返し数を有するオリゴマーの混合物であるため、 m は、それらの構造単位の繰返し数の平均値を指している。

また、化学式(1)のシロキサン化合物は、アルキルトリアルコキシシランの加水分解縮合により、製造することができる。

別のシロキサン化合物としては、下記一般化学式(2)で表わされる有機珪素化合物が好適である。



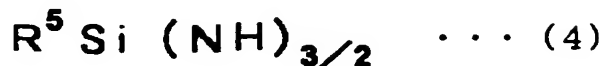
ここで、 R^2 は、メチル基で、 R^3 は、同一、或いは、異なっている
 10 良い炭素数3～20の1価炭化水素基であり、具体的には、プロピル基、
 オクチル基、オクタデシル基、フェニル基等である。また、 Y^1 、 Y^2 及
 び Y^3 は、 R^2 、 R^3 又は下記の化学式(3)で表される基である。



ここで、Aは、酸素原子、或いは、炭素数2～10の2価炭化水素基
 15 で、例えば、エチレン基、プロピレン基、フェニレン基が例示されるが、
 特に、酸素原子又はエチレン基が好ましい。 R^4 は、炭素数1～10の
 1価炭化水素基であり、メチル基、エチル基、プロピル基が例示される。

p は、0～5、 q は0～50、 r は、0～50である。化学式(2)
 のシロキサン化合物は、1分子中に、少なくとも一つの化学式(3)の
 20 基を含む。

シラザン化合物としては、下記の一般化学式（４）で表わされる有機珪素化合物が好適である。



ここで、 R^5 は、同一、或いは、異なっても良い炭素数３～２０の１価炭化水素基で、具体的には、直鎖状、又は、分岐状のプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、フェニル基等が例示できる。

化学式（４）のシラザン化合物は、対応するハロシラン（好適にはクロロシラン）とアンモニアの反応で得られるシラザンオリゴマーで、有機溶剤に溶解させて使用するのが望ましい。

使用する溶剤としては、シロキサン化合物には、これを溶解できる溶剤であるアルコール、ケトン、エステル、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素等が使用できるが、特に、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコールが好ましい。

シラザン化合物の反応性が強いため、シラザン化合物の溶剤としては、非水溶剤が用いられ、特に、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、オクタン、工業用ガソリン等の脂肪族炭化水素が好ましい。

本発明の光通信デバイス用基材は、シロキサン化合物あるいはシラザン化合物が０．０３～０．２質量％付着してなると、高温高湿雰囲気
長時間曝されても基材の熱膨張係数がほとんど変化しないため好ましい。
すなわちシロキサン化合物あるいはシラザン化合物の付着量が０．０３質量％よりも少ないと、撥水効果に乏しく、０．２質量％より多いと、シロキサン化合物やシラザン化合物が未重合な状態で基材内部に残存し、高温高湿雰囲気に曝された際に、未重合物が重合し、基材の熱膨張係数

が変化するため好ましくない。

本発明の光通信デバイス用基材は、 $-40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において $-10 \sim -120 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の負の熱膨張係数を有するセラミックスあるいはガラスセラミックスを、シロキサン化合物及びシラザン化合物からなる群より選ばれる有機珪素化合物の1種又は2種以上を含む溶液によって処理し、有機溶剤を用いて基材内部を洗浄することによって、シロキサン化合物やシラザン化合物の付着量を0.03～0.2質量%にすることが可能となる。

尚、有機溶媒は、アルコール、トルエン、キシレン等が使用可能であるが、作業環境を考慮すると、IPA（イソプロピルアルコール）が好ましい。

また、溶液の濃度は、特に制限はないが、2～30質量%が好ましい。また、本発明の光通信デバイス用基材は、正の熱膨張係数を有する光部品をデバイスの生産効率が高いポリマー系接着剤、特にエポキシ系接着剤で接着固定する際、光通信デバイス用基材の撥水处理溶液として、化学式（1）や化学式（2）に示すシロキサン化合物及び、化学式（4）に示すシラザン化合物からなる群より選ばれる有機珪素化合物の1種又は2種以上を含む溶液を用いるため、これらの化合物の官能基の表面エネルギーが、ポリマー系接着剤、特にエポキシ系接着剤とほぼ同等であるため、基材表面に対する接着剤の濡れがよくなり、接着が外れたり緩んだりせず、高い接着強度が得られるため好ましい。

なお、基材表面に対する接着剤の濡れ性は、接触角によって評価でき、接触角が $10^{\circ} \sim 45^{\circ}$ であると接着が外れたり緩んだりせず、強固な接着力が得られるため、温度補償機能の喪失や劣化をまねきにくい。

本発明で使用する基材は、 β -石英固溶体または β -ユークリプタイトを主結晶とするセラミックスあるいはガラスセラミックス、またはZ

r または H f の少なくともいずれかを含むリン酸タングステン酸塩またはタングステン酸塩を主結晶とする多結晶体セラミックスのいずれかから構成されている。特に、基材が、 β -ユークリプタイトまたは β -石英固溶体を主結晶とするセラミックスあるいはガラスセラミックスからなると、機械加工性が良いため好ましい。

また、本発明で使用する基材が粉末焼結体からなると、使用する粉末粒径や焼成条件を変化させることによって、機械的強度を劣化させることなく、また、光部品を接着する際に有利な表面粗さに調整しやすく好ましい。

10 本発明で使用するポリマー接着剤としては、エポキシ系接着剤が好適であるが、その他にもシリコン系あるいはアクリル系接着剤が使用可能である。

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

表 1 及び 2 に、本発明の実施例 1 ～ 10 を示す。また、表 3 に比較例 15 1 ～ 3 を示す。また、図 1 は、本発明における実施例の光通信用デバイスを示す平面図を、図 2 は、昇温時と降温時の基材の寸法変化、いわゆる熱膨張のヒステリシスを示すグラフであり、また図 3 は、長期耐久性試験の結果を示すグラフである。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
有機珪素化合物 一般化学式	(1)	(1)	(1)	(1)	(4)
R ¹	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₈ H ₃₇	—
R ⁵	—	—	—	—	C ₁₀ H ₂₁
a	0.07	0.08	0.06	0.03	—
b	1.88	1.75	1.71	1.74	—
m	2.1	2.4	2.6	2.6	—
X	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	—
濃度 (質量%)	10	10	10	5	5
溶剤	I P A	I P A	I P A	トルエン	I P A
基材の熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)					
長期耐久性試験前	-80	-80	-80	-80	-80
長期耐久性試験後	-79	-80	-79	-80	-80
最大寸法変化率 (ppm)	15	12	15	18	15
接着剤の接触角(°)	34	36	35	29	38
FBG の引き剥がし 強度	非常に 大きい	非常に 大きい	非常に 大きい	非常に 大きい	非常に 大きい
洗浄剤	I P A	I P A	I P A	I P A	トルエン
付着量 (質量%)	0.05	0.04	0.08	0.10	0.07

表 2

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
有機珪素化合物 一般化学式	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)
R ²	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ³	—	—	—	—	C ₈ H ₁₇
R ⁴	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Y ¹	CH ₃	(3)	(3)	(3)	CH ₃
Y ²	CH ₃	(3)	(3)	CH ₃	CH ₃
Y ³	(3)	—	—	—	(3)
A	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	O	C ₂ H ₄
p	1	0	0	0	2
q	0	4	8	9	10
r	0	0	0	0	10
濃度 (質量%)	10	10	10	10	10
溶剤	IPA	IPA	IPA	IPA	IPA
基材の熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)					
長期耐久性試験前	-80	-80	-80	-80	-80
長期耐久性試験後	-79	-78	-79	-80	-80
最大寸法変化率 (ppm)	15	19	20	18	22
接着剤の接触角(°)	39	42	40	41	43
FBG の引き剥がし 強度	大きい	大きい	大きい	大きい	大きい
洗浄剤	IPA	IPA	IPA	IPA	IPA
付着量 (質量%)	0.08	0.09	0.09	0.13	0.16

表 3

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
有機珪素化合物 一般化学式 R^6	(5) $C_{10}H_{21}$	(5) C_6F_5- C_3H_6	処理せず
Z 濃度 (質量%)	CH_3 10	CH_3 10	
溶剤	I P A	I P A	—
基材の熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}C$)			
長期耐久性試験前	— 80	— 80	— 80
長期耐久性試験後	— 75	— 76	— 71
最大寸法変化率 (ppm)	26	24	23
接着剤の接触角 ($^{\circ}$)	33	70	33
FBG の引き剥がし強度	大きい	なし	大きい
洗浄剤	洗浄なし	洗浄なし	—
付着量 (質量%)	0.02	0.02	—

(実施例)

まず、 β -石英固溶体からなるセラミックス（粉末の焼結体からなる
5 セラミックス）からなり、長さが40mm、幅4mm、厚さ3mmの寸法を有する基材1を用意した。その上面には全長にわたって深さ0.6mmのスリット1aが形成されている。基材1を表1及び2に示すシロキサン化合物を含む溶液に浸し、10分間超音波振動を与える。その後、100℃にて10～30分乾燥し、基材1を洗浄剤に浸漬し、10分間
10 超音波洗浄を行った。

次に、撥水処理を行った基材1のスリット1a中に、FBG2を挿入し、基材1の両端付近の2点をエポキシ系接着剤3（協立化学産業（株）製XOC-02THK）を用い、FBG2と基材1を接着固定することによって実施例1～10の光通信デバイス10を作製した（図1）。尚、

F B G 2 と基材 1 との接着は、 3500 mW/cm^2 の出力を有するメタルハライドランプを使用し、 $300 \sim 400 \text{ nm}$ の紫外線 (UV) を 2 秒間照射した後、 100°C で 5 分間熱処理して、接着剤を硬化させて行った。

5 (比較例)

- 処理溶液としてアルキル系シラン溶液を用い、洗浄剤で洗浄しなかった以外は実施例と同様にして比較例 1 の光通信デバイスを作製した。また、処理溶液としてフッ素系シラン溶液を用いた以外は比較例 1 と同様にして比較例 2 の光通信デバイスを作製した。撥水处理や洗浄を行わなかった以外は実施例と同様にして比較例 3 の光通信デバイスを作製した。但し、比較例の 1、2 においては基材 1 をそれぞれの溶液に浸し、10 分間超音波振動を与えた後、 100°C にて $60 \sim 120$ 分乾燥した。

こうして作製した実施例及び比較例の光通信デバイスの特性について評価し、その結果をそれぞれ表 1 ～ 3 に示す。

- 15 基材 1 の熱膨張係数及び最大寸法変化率は、 $-40 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度範囲で、昇温速度及び降温速度を毎分 1°C とし、ディラトメーター (マックスサイエンス製) によって測定した。

- 結晶相は、X 線回折装置によって同定し、接触角は、基材 1 の表面にエポキシ系接着剤を 0.5 cm^3 滴下し、接触角度計 (協和界面科学製) によって測定した。長期耐久性試験は、基材 1 を 75°C 、 90% の高温高湿雰囲気中で 500 時間放置し、長期耐久性試験前後での基材 1 の熱膨張係数を測定して評価した。特に実施例 2 については上記条件により高温高湿雰囲気中で 3000 時間放置し、基材 1 の熱膨張係数を測定して評価した。F B G 2 の引き剥がし試験は F B G 2 を撥水处理した基材 1 にエポキシ系接着剤を用いて固定した後、F B G 2 と基材 1 を引っ張り、剥離強度を評価した。
- 25

シロキサン化合物又はシラザン化合物の付着量は、撥水处理前と洗浄処理後の基材 1 の質量変化から、シラン化合物の付着量は、撥水处理前と乾燥後の基材 1 の質量変化から求めた。

表 1、2 から明らかなように、実施例 1 ～ 10 の光通信用デバイスは、
5 長期耐久性試験前後での基材の熱膨張係数の変化が少なく、熱膨張のヒステリシスも抑制されていた。さらに、図 3 に示すように、実施例 1 の光通信用デバイスを高温高湿雰囲気中に 3000 時間曝しても、長期耐久性試験中での基材の熱膨張係数の変動が小さいため（◎印）、温度補償機能が喪失したり劣化したりすることがなく、光通信用デバイスとして
10 長期信頼性の高い特性を示した。また、他の実施例についても図 3 の◎印とほぼ同様のプロファイルを示すことを確認した。尚、図 3 に示すように、撥水处理を行わなかった基材（●印）における長期耐久性試験では、基材の熱膨張係数の変動が非常に大きいことが分かる。

また、実施例 1 ～ 10 の基材表面に対する接着剤の接触角は、45°
15 以下の低い値を示し、基材に対する接着剤の濡れがよく、表 1、2 から分かるように、実施例のいずれにおいても F B G の引き剥がし強度は大きく、接着が外れたり緩んだりすることがなかった。

一方、表 3 に示すように、比較例 1 及び 2 は、シラン溶液を用いているため、長期耐久性試験前後での基材の熱膨張係数の変化が大きかった。
20 また、比較例 3 は、撥水处理を行っていないため、長期耐久性試験前後での基材の熱膨張係数の変化が大きかった。また、比較例 2（○印）における長期信頼性試験では、基材の熱膨張係数に変動が認められる。この結果から長期間曝された場合に熱膨張係数の変動により、光通信用デバイスとして温度補償機能を喪失したり劣化したりする恐れがある。
25 さらに、基材表面に対する接着剤の接触角が 70°と大きいため、接着剤の濡れが悪く、接着剤を用いて F B G を固定することが不可能で、F B

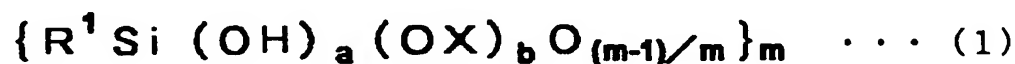
Gの引き剥がし強度もほぼゼロに等しかった。

産業上の利用可能性

- 以上説明したように、本発明の光通信用デバイスは、基材がシロキサン化合物及び、シラザン化合物からなる群より選ばれる有機珪素化合物の1種又は2種以上を含む溶液を使用するため、比較的短時間で基材表面に撥水処理を行うことが可能であり、高温高湿雰囲気でも基材の熱膨張係数が変化することがなく、熱膨張のヒステリシスが抑制される。また、ポリマー系、特にエポキシ系接着剤との接着強度が
- 5
- 10 高くFBGを基材に安定に固定できる。

請 求 の 範 囲

1. $-40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において $-10 \sim -120 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の負の熱膨張係数を有するセラミックスあるいはガラスセラミックスからなる光通信デバイス用基材において、シロキサン化合物及びシラザン化合物からなる群より選ばれる有機珪素化合物の1種又は2種以上を含む溶液によって処理されてなることを特徴とする光通信デバイス用基材。
- 5
2. $-40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において、昇温時と降温時での寸法差が最大となる温度で、最大寸法変化率が22 ppm以下であることを特徴とする請求項1に記載の光通信デバイス用基材。
- 10
3. シロキサン化合物が、下記の一般化学式(1)で表わされる有機珪素化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光通信デバイス用基材。

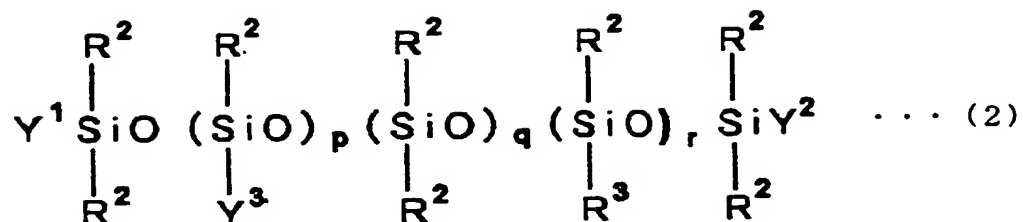


15

ここで、 R^1 は同一、或いは、異なっても良い炭素数3～20の1価炭化水素基であり、 X は、同一、或いは、異なっても良い炭素数1～10の1価炭化水素基である。また、 a は、0～2の数、 b は、0～2の数である。ただし、 $a + b = (m + 2) / m$ を満足する。 m は、

20 $m \geq 2$ となる。

4. シロキサン化合物が、下記の一般化学式(2)で表わされる有機珪素化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光通信デバイス用基材。



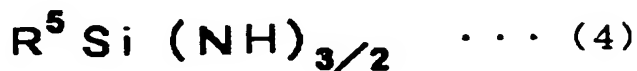
ここで、 R^2 は、メチル基、 R^3 は、同一、或いは、異なっているても良い炭素数3～20の1価炭化水素基である。 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、 R^2 、 R^3 又は下記の化学式(3)で表される基である。



5

ここで、Aは、酸素原子、或いは、炭素数2～10の2価炭化水素基、 R^4 は、炭素数1～10の1価炭化水素基である。また、pは、0～5、qは0～50、rは、0～50である。化学式(2)のシロキサン化合物は、1分子中に、少なくとも一つの化学式(3)の基を含む。

- 10 5. シラザン化合物が、下記的一般化学式(4)で表わされる有機珪素化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光通信デバイス用基材。



- 15 ここで、 R^5 は、同一、或いは、異なっているても良い炭素数3～20の1価炭化水素基である。

6. シロキサン化合物あるいはシラザン化合物が、0.03～0.2質量%付着してなる請求項1～5のいずれかに記載の光通信デバイス用基材。

7. 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の光通信デバイス用基材上に、正の熱膨張係数を有する光部品を固定してなることを特徴とする光通信デバイス。

5 8. 光通信デバイス基板上に、ポリマー系接着剤を用いて、正の膨張係数を有する光部品を固定してなることを特徴とする請求項 7 に記載の光通信デバイス。

9. ポリマー系接着剤が、エポキシ系樹脂、シリコーン系樹脂及びアクリル系樹脂から選ばれる 1 種の接着剤であることを特徴とする請求項 8 に記載の光通信デバイス。

図 1

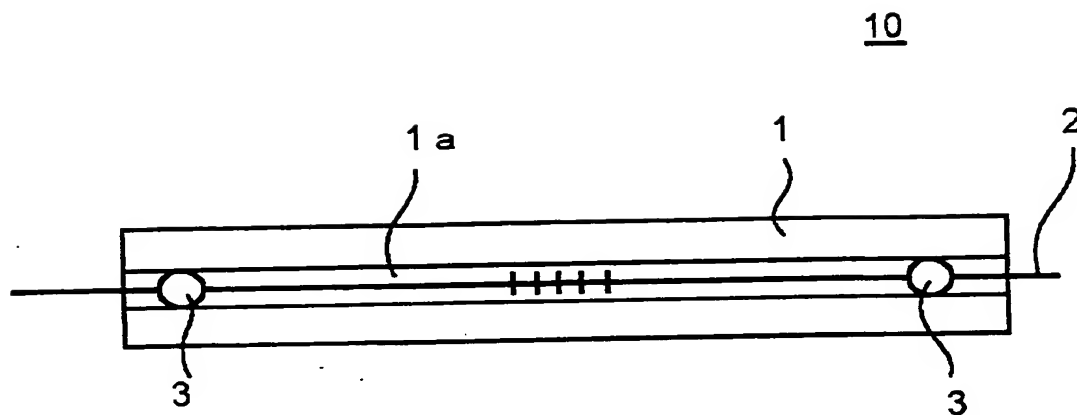


図 2

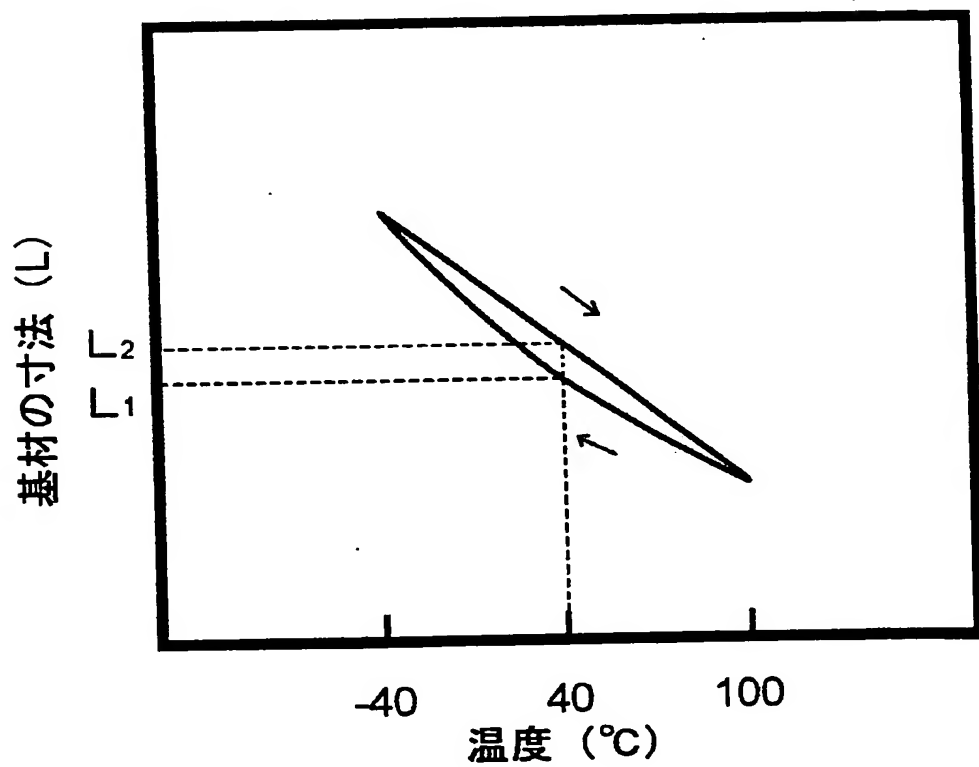
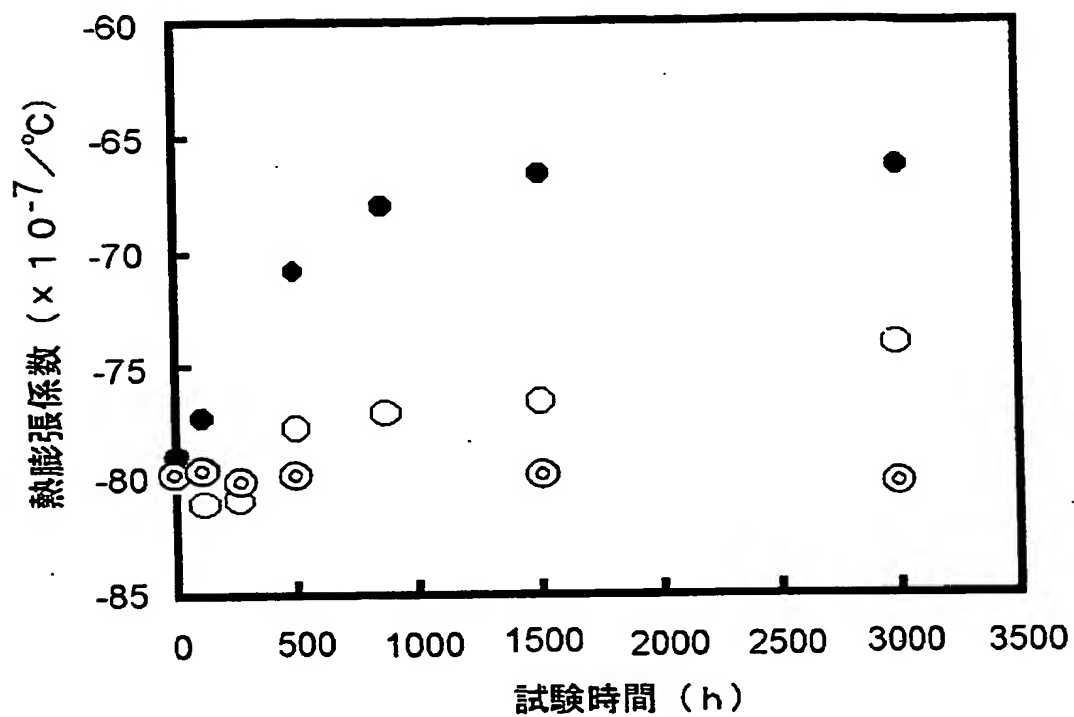


図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP02/07913

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G02B6/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G02B6/00, 6/24-255, 6/36-40, C04B41/84, C03C17/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2000-327372 A (Corning Inc.), 21 April, 2000 (21.04.00), Par. Nos. [0017] to [0021], [0032]; all drawings (Family: none)	1, 7-9 2-6
Y A	JP 2774038 B2 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 24 April, 1998 (24.04.98), Par. Nos. [0008] to [0013] (Family: none)	1 3
Y A	JP 2001-205747 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 31 July, 2001 (31.07.01), Par. Nos. [0017] to [0016] (Family: none)	1 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 August, 2002 (23.08.02)

Date of mailing of the international search report
10 September, 2002 (10.09.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP02/07913

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	US 6011886 A (Abramov et al.), 04 June, 2000 (04.06.00), Full text; all drawings & JP 11-202113 A	1 5
Y	JP 2000-111748 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 21 April, 2000 (21.04.00), Par. No. [0052]; Fig. 1 (Family: none)	8, 9
A	JP 10-227930 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 25 August, 1998 (25.08.98), Par. No. [0017]; Fig. 1 (Family: none)	1-9
A	JP 07-244207 A (Toray Industries, Inc.), 19 September, 1995 (19.09.95), Par. Nos. [0017], [0021] (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B 6/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B 6/00, 6/24-255, 6/36-40,
C04B41/84, C03C17/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-2002
 日本国登録実用新案公報 1994-2002
 日本国実用新案登録公報 1996-2002

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2000-327372 A (コーニング インコーポレイテッド) 2000.04.21, 段落【0017】 - 【0021】, 段落【0032】, 全図 (ファミリーなし)	1, 7-9 2-6
Y A	JP 2774038 B2 (信越化学工業株式会社) 1998.04.24, 段落【0008】 - 【0013】 (ファミリーなし)	1 3
Y A	JP 2001-205747 A (旭硝子株式会社) 2001.07.31, 段落【0017】 - 【0016】 (ファミリーなし)	1 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.08.02

国際調査報告の発送日

10.09.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

西村 直史



2K

9234

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

様式 PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)